

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-80598
(P2002-80598A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 77/06		C 0 8 G 77/06	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	Z 4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-98485(P2001-98485)	(71)出願人	000120010 宇部日東化成株式会社 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号
(22)出願日	平成13年3月30日(2001.3.30)	(72)発明者	岡本 直樹 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部 日東化成株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-189147(P2000-189147)	(74)代理人	100080850 弁理士 中村 静男
(32)優先日	平成12年6月23日(2000.6.23)	Fターム(参考)	4G072 AA26 BB05 HH28 JJ03 MM36 UU30 4J035 BA01 CA061 EA01 EB02 LA03 LB12
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特に液晶表示装置用スペーサとして好適な、比較的大きな粒径(4~10 μ m程度)を有し、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法

$$R = r \times (K \times C \times M / m + 1)^{1/3} \quad \dots (II)$$

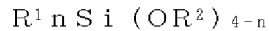
[Rは目的最終粒子径(μ m)、Kはシード粒子液の希釈倍率、Cは定数、Mおよびmは、それぞれ粒子成長工程およびシード粒子形成工程において使用されるケイ素化合物の濃度(質量%)である。]に従い、目的最終粒子径に応じて決定された希釈倍率に基づき、該アルコキ

およびシリカ粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 非加水分解性基をもつアルコキシシランを、均一な水性溶液とし、加水分解、縮合させてシード粒子液を調製後、その平均粒子径rを計測し、式(II)

シランの水性溶液で希釈し、シード粒子の成長反応を行い、ポリオルガノシロキサン粒子を製造する方法、およびこの方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で予備焼成、次いで本焼成してシリカ粒子を製造する方法である。

【特許請求の範囲】



(式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、 n は1～3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)で表されるケイ素化合物を均一な水性溶液とし、触媒存在下で加水分解、縮合させ、ポリオルガノシロキサン粒子を形成し、得られたポリオルガノシロキサン粒子液をシード粒子液とし、これを上記ケイ素化合物の水性溶液で希釈して成長操作を行い、粒子径を成長させるポリオルガノシロキサン粒子の製造方法において、シード粒子形成後にその平均粒子径 r (μm)を計測し、関係式(II)

$$R = r \times (K \times C \times M / m + 1)^{1/3} \quad \dots (II)$$

[ただし、 R は目的最終粒子径(μm)、 K はシード粒子液の希釈倍率(設定値)、 C はシード粒子の成長反応条件によって決定される定数、 M および m は、それぞれ粒子成長工程およびシード粒子形成工程において使用されるケイ素化合物の濃度(質量%)である。]に従い、目的最終粒子径に応じて決定された希釈倍率に基づき希釈操作を行い、成長反応を開始したのち、連続的あるいは一定時間おきに粒子径を測定し、該粒子径の変化が実質上なくなった時点で反応を停止させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項2】 平均シード粒子径を測定するに際し、シード粒子液の一部を採取し、これと保護コロイド形成剤を接触させて、シード粒子に保護コロイドを形成させたのち、コールターカウンターにて該平均粒子径を測定する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 成長反応開始後の粒子径の測定を、光学顕微鏡ビデオマイクロメーターで行う請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 ケイ素化合物水性溶液におけるケイ素化合物濃度が20質量%以下である請求項1、2または3に記載の方法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオルガノシロ※50

* * 【請求項1】 一般式(I)

…(I)

※キサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、液晶表示装置用スぺーサや標準粒子などとして好適な粒径(4～10 μm 程度)で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、所望の粒径のものが得られるように、短時間で収率よく、しかも原料の比重に制限されず製造する方法、およびこの方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理し、液晶表示装置用スぺーサや標準粒子などとして好適なシリカ粒子を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子(以下、単に単分散シリカ粒子ということがある)は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用であることが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスぺーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

【0003】液晶表示装置のスぺーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー径精度には優れているものの、その長さにはばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スぺーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

【0004】これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

(1)純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない

(2)粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = [\text{微粒子径の標準偏差}(\mu m)] / [\text{平均粒子径}(\mu m)] \times 100$$

で得られるCV値(変動係数)を10%以下とすることができる

(3)ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子などを傷つけるおそれがないなどの利点を有している。

【0005】シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合により得られたシリカ粒子は上記のような利点を有する

ため、これまで数多くの製造方法が提案されている。例えば、球状ポリメチルシロセスキオキサン^{*}の製造方法として、メチルトリアルコキシシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、2層状態を保持しながら反応させる方法が提案されている（特公平4-70335号公報）。

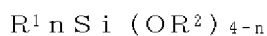
【0006】しかしながら、この方法においては、生成するポリメチルシロセスキオキサン粒子の粒径は、仕込み時の下層中のアンモニアやアミンの濃度によって制御されるが、核粒子の生成が不確定なため、発生粒子核数にバラツキが生じやすく、同一反応条件で反応を行っても、最終的に得られる粒子の径が目的とする粒径にならないという問題がある。例えば、平均粒径が5 μ mの粒子を得る目的で、同一条件で10回製造を行った場合、目的の粒径に対して40%程度（約 $\pm 2.0\mu$ m）のバラツキが生じる。

【0007】このように、所望の粒径が得られないと、厳密にその粒径精度が要求される液晶表示装置用スペーサなどには使用しにくいという問題が生じる。特に、最近においては、液晶表示装置用スペーサ用途として好適な粒径（4~10 μ m程度）のポリオルガノシロキサン粒子を粒径精度良く得ることが求められている。

【0008】本発明者らは、このような事情のもとで、特に液晶表示装置用スペーサとして好適な粒径（4~10 μ m程度）を有し、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法について研究を重ね、先に、非加水分解性基と加水分解性のアルコキシ基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を、アンモニアやアミンの水性溶液中で加水分解・縮合させる際に、加水分解反応を特定の初期pHにて、かつpHの低下度がある値になるまで行いシード粒子を生成させたのち、これを希釈し、次いでこの希釈液に上記ケイ素化合物を添加してシード粒子の成長を行う操作を1回以上行う方法を見出した（特願平10-268084号）。

【0009】この方法によれば、前記の特公平4-70335号公報記載の方法に比べて、粒径精度が大幅に向上し、比較的大きな粒径（4~10 μ m程度）で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のものが精度よく得られるように製造することができる。しかしながら、この方法は好ましい方法であるが、所望のポリオルガノシロキサンを製造するための所要時間、収率、原料の選択自由度などについては工業的に改良の余地が残されていた。

【0010】一方、ポリメチルシロセスキオキサン粉末を、その分子内に有する有機基（メチル基）が分解する温度（500~1300℃）にて焼成することにより、*



（式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1~2 ※50※0のアルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基若しく

* 真球状シリカ粒子を製造する方法が開示されている（特公平5-13089号公報）。この方法において、原料として用いるメチルトリアルコキシシランは、反応性が高いために、一段階で大粒径化しやすく、短時間で目的とするシリカ粒子を得ることが可能である。しかしながら、一段階でいきなり大きな粒径、例えば3 μ m以上の粒子を形成させると、どうしても粒子の粒径にバラツキが生じてCV値が高くなる上、ポリメチルシロキサン粒子を焼成してシリカ化する際、粒径の収縮が著しく、目的とするシリカ粒子の最終粒径を精度よく得るのが困難であるなどの問題があった。したがって、この方法で得られるシリカ粒子は、特に高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ（目的粒子の粒径-得られた粒子の粒径）〕が要求される液晶表示装置のスペーサなどの用途には不適であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このような事情のもとで、本発明の第1の目的は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径（4~10 μ m程度）で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、所望の粒径のものが得られるように、短時間で収率よく、しかも原料の比重に制限されず製造する方法を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成してシリカ粒子を製造する方法において、高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ（目的粒子の粒径-得られた粒子の粒径）〕のシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、非加水分解性基と加水分解性のアルコキシ基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を均一な水性溶液とし、加水分解、縮合させてシード粒子液を調製したのち、特定の関係式に従って求められた希釈倍率に基づき、上記ケイ素化合物の水性溶液で希釈操作を行い、該粒子を成長させることにより、第1の目的を達成し得ることを見出した。

【0013】また、ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理して、その中に含まれる有機基を分解する際、該有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温すると、該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、粒子が割れる場合がある。本発明者らは、このような問題を解決するために、さらに研究を重ね、特定の温度で予備焼成したのち、該有機基の分解温度以上の温度で本焼成することにより、上記問題を解決することができ、第2の目的を達成し得ることを見出した。

【0014】本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、（1）一般式（I）

…（I）

はエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基、 n は1~3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なっているてもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なっているてもよい。)で表されるケイ素化合物を均一な水性溶液とし、触媒存在下で加水分解、縮合させ、ポリオルガノシロキサン粒子を形成し、得られたポリオルガノシロキサン粒子液をシード粒

$$R = r \times (K \times C \times M / m + 1)^{1/3} \quad \dots (II)$$

[ただし、 R は目的最終粒子径(μm)、 K はシード粒子液の希釈倍率(設定値)、 C はシード粒子の成長反応条件によって決定される定数、 M および m は、それぞれ*

$$R^1 n Si (OR^2)_{4-n}$$

で表されるケイ素化合物が用いられる。

【0016】上記一般式(I)において、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。ここで、炭素数1~20のアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数1~10のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、 γ -アクリロイルオキシプロピル基、 γ -メタクリロイルオキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数2~20のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数7~20のアラルキル基としては、炭素数7~10のものが好ましく、例えばベンジル※50

*粒子成長工程およびシード粒子形成工程において使用されるケイ素化合物の濃度(質量%)である。]に従い、目的最終粒子径に応じて決定された希釈倍率に基づき希釈操作を行い、成長反応を開始したのち、連続的あるいは一定時間おきに粒子径を測定し、該粒子径の変化が実質上なくなった時点で反応を停止させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、および(2)上記方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法、を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】まず、本発明のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法について説明する。本発明の方法においては、原料として、一般式(I)

$$\dots (I)$$

20※基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

【0017】一方、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。 n は1~3の整数であり、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であってもよいし、異なっているてもよく、また OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であってもよいし、異なっているてもよい。

【0018】前記一般式(I)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。これらの中で、特にメチルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが好適である。本発明においては、原料として、前記一般式(I)で表されるケイ素化合物を1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】本発明の方法は、前記ケイ素化合物を均一な水性溶液とし、触媒存在下で加水分解、縮合させ、ポ

リオルガノシロキサン粒子を形成させることにより得られたポリオルガノシロキサン粒子液をシード粒子液と *

$$R = r \times (K \times C \times M / m + 1)^{1/3} \quad \dots (II)$$

〔ただし、Rは目的最終粒子径(μm)、rはシード粒子液中のシード粒子の平均粒子径(μm)、Kはシード粒子液の希釈倍率(設定値)、Cはシード粒子の成長反応条件によって決定される定数、Mおよびmは、それぞれ粒子成長工程およびシード粒子形成工程において使用されるケイ素化合物の濃度(質量%)である。〕に従い、目的最終粒子径に応じて決定された希釈倍率に基づき希釈して、成長操作を行い、粒子径を成長させる方法であり、具体的には下記の操作を含む。

【0020】(1)シード粒子形成用液の調製

(2)粒子径成長用液の調製

(3)シード粒子の形成

(4)シード粒子径の計測と粒子径成長用液の添加量(希釈倍率)の計算

(5)粒子径の成長および

(6)反応停止

【0021】次に、上記各操作について詳細に説明する。

(1)シード粒子形成用液の調製

本発明の方法においては、シード粒子の形成および粒子径の成長を、それぞれ均一系で実施するために、このシード粒子形成用液の調製に用いられるケイ素化合物としては、前記一般式(I)で表される化合物の中から、比重に関係なく、適宜選択して使用することができる。シード粒子の形成および粒子径の成長を、それぞれ2層法で実施する場合には、ケイ素化合物として、水性媒体よりも比重の軽いものを用いることが必要であるので、原料の種類が制限されるのを免れないが、本発明においては、このような比重の制約がないので、原料の選択自由度が大きい。

【0022】該ケイ素化合物としては、水性媒体に対して混和性を有するものであればよく、特に制限はないが、なかでも水性媒体に溶解しやすいもの、例えばメトキシ基を有するケイ素化合物が好適である。また、水性媒体としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合物を用いることができる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合してもよいし、2種以上を組み合わせると水と混合してもよい。

【0023】このシード粒子形成用液の調製は、上記水性媒体中に、該ケイ素化合物を添加し、通常0～50℃程度の温度で攪拌して均一な水性溶液とすることにより、行われる。この際、ケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましい。この濃度が20質量%を超えると、関係式(II)が適用できなくなる場合がある。ま

*し、これを上記ケイ素化合物の水性溶液により、関係式(II)

※た、濃度があまり低すぎると容積効率などが悪くなり、工業的に不利となる。より好ましい濃度は、15～5質量%の範囲である。

【0024】(2)粒子径成長用液の調製

この粒子径成長用液は、上記(1)のシード粒子形成用液の調製と全く同様にして調製されるが、この粒子径成長用液においては、ケイ素化合物の種類、その濃度及び水性媒体の種類などは、該シード粒子形成用液のそれらと同一であってもよいし、異なってもよいが、作業性や得られる粒子の性状などの点から、同一であるものが好ましい。

【0025】(3)シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液を攪拌しながら、触媒として、好ましくはアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を一気に添加し、ケイ素化合物を加水分解、縮合させて、シード粒子を形成させ、シード粒子液とする。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げることができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせると用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

【0026】また、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび／またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、前記(1)のシード粒子形成用液の調製についての説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0027】このアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液の添加量は、シード粒子形成後のシード粒子液のpHが、好ましくは8.2～11.0の範囲になるように選定するのが有利である。反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などにより左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。シード粒子の形成時間は、通常1時間以内で十分である。シード粒子を2層法で形成する場合には、4～10時間程度を要するが、本発明のように均一系による方法を採用すると、はるかに短時間でシード粒子を形成させることができる。

【0028】(4)シード粒子径の計測と粒子径成長用液の添加量(希釈倍率)の計算

上記(3)で得られたシード粒子液の一部を採取し、保護コロイド形成剤と接触させて、シード粒子に保護コロイドを形成させたのち、例えばコールターカウンターにて、該シード粒子の平均粒子径(μm)を測定する。このように、保護コロイドを形成させることにより、コー

ルターカウンター計測時のシード粒子径が収縮することなく、安定した計測が可能となる。

【0029】ここで、保護コロイド形成剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリースルホン酸塩、ドデシルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸石鹸などのアニオン性界面活性剤、ポリメタクリル酸、アルギン酸、ポリマレイン酸、ポリビニルアルコールなどの高分子界面活性剤などを挙げることができる。これらの中で、特にポリビニルアルコールが*

$$\text{希釈倍率 } K = \frac{\{(R^3 - r^3) / r^3\} \times (m/M) - A}{B} \quad \dots \text{ (III)}$$

【0032】(ただし、A、Bはシード粒子の成長反応条件によって決まる定数である。)に代入し、希釈倍率Kを算出する。

【0033】上記式(III)におけるAおよびBは、以下のようにして求めることができる。前記(3)で得られたシード粒子液を、前記(2)の粒子径成長用液に、所定の希釈倍率によるように添加したのち、光学顕微鏡ビデオマイクロメーターで、連続的あるいは一定時間おきに粒子径を測定し、粒子径の変化が実質上なくなった時点で、これにアンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液を添加して熟成を行い、平均粒子径を、例えばコーンカウンターにより測定する。この操作を希釈倍率を変えて複数回行い、それぞれ補正係数Cを求める。

【0034】上記の結果から、式(IV)

$$C = A / K + B \quad \dots \text{ (IV)}$$

(ただし、Kは希釈倍率である。)を満足させる定数AおよびBを求める。

【0035】(5) 粒子径の成長

前記(2)の粒子径成長用液を攪拌しながら、これに、前記(3)で得られたシード粒子液を、前記(4)で算出された希釈倍率になるように添加し、粒子径を成長させる。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。

【0036】(6) 反応の停止

上記(5)におけるシード粒子液の添加後から、光学顕微鏡ビデオマイクロメーターで、連続的あるいは一定時間おきに粒子径を測定し、該粒子径の変化が実質上なくなった時点で、これにアンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液を添加して熟成を行う。この熟成は、原料のケイ素化合物の種類にもよるが、通常0～50℃の範囲の温度において、6～24時間程度行われる。

【0037】本発明においては、上記(5)の粒子径の成長は、一般に3時間以内で十分である。2層法を採用して粒子径を成長させる場合、通常6～10時間程度を要するが、本発明のように均一系で行うことにより、はるかに短時間で粒子径を成長させることができる。2層法の場合、上層のケイ素化合物が、空気中の水分などに※50

*好適である。これらの保護コロイド形成剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】次に、目的最終粒子径(μm)を設定し、上記のようにして測定したシード粒子の平均粒子径と該目的最終粒子径を、前述の関係式(II)を希釈倍率Kにより展開してなる、式(III)

【0031】

【数1】

※よって自己縮合を起こして変質し、例えば飴状になって攪拌翼に巻き付いたりして、粒子径の成長に使用されるケイ素化合物量が低下し、所望の粒子径を有する粒子が得られない場合がある。これに対し、本発明の方法では、均一系で粒子径を成長させるので、このような問題は生じない。

【0038】本発明においては、上記(6)の操作終了後、常法に従い生成した粒子を十分に洗浄したのち、必要ならば分級処理を行い、極大粒子または極小粒子を取り除き、乾燥処理を行う。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。乾燥処理は、通常100～200℃の範囲の温度で行われる。本発明においては、この乾燥処理において、粒子の凝集が実質上生じることはない。

【0039】このようにして、目的最終粒子径に極めて近似したポリオルガノシロキサン粒子が、2層法に比べて、高い収率で得られる。このような本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子は、平均粒径が、通常3～15μm、好ましくは4～10μmであり、また、粒度分布の変動係数(CV値)が、通常2.5%以下であって、真球状の単分散粒子である。なお、変動係数(CV値)は下式により求められる。

$$CV \text{ 値 } (\%) = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

【0040】次に、本発明のシリカ粒子の製造方法について説明する。この方法は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理して、その中に含まれる有機基を分解し、シリカ粒子を製造する方法であって、上記ポリオルガノシロキサン粒子として、前述の製造方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を用いる。

【0041】この方法においては、前述の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理してシリカ粒子を製造する。

【0042】該ポリオルガノシロキサン粒子に含まれる有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温して焼成する

と、当該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、場合によっては急激な収縮に耐えきれず、粒子が割れるなど、好ましくない事態を招来することがある。しかし、本発明のように、当該有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度で予備焼成処理を行ってから、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することにより、上記の好ましくない事態を回避することができる。焼成時間の選定は、ポリオルガノシロキサン粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。具体的には、ポリメチルシルセスキオキサン(PMSO)/ポリビニルシルセスキオキサン(PVSO)複合粒子の場合、300~500℃の範囲の温度において3~50時間程度保持して予備焼成処理を行ったのち、600~1300℃の範囲の温度において3~50時間程度保持して焼成処理し、有機基を完全に分解する。

【0043】上記焼成処理における雰囲気としては、有機基を酸分解してシリカ化するために、酸素濃度が一定以上、例えば10容量%以上であることが好ましい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気炉やロータリーキルンなど公知の焼成装置を用いることができる。

【0044】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定

実施例1

(1) シード粒子形成用液の調製

$$\text{希釈倍率 } K = \frac{\{ (R^3 - r^3) / r^3 \} \times (m/M) - A}{B} \quad \dots \text{ (III)}$$

【0049】(ただし、A、Bはシード粒子の成長反応条件によって決まる定数であり、本実施例では、後で示す方法により求めることができる。)に代入し、計算することにより、希釈倍率K10.80倍を得た。

【0050】(5) 粒子径の成長

上記(2)の粒子径成長用液の全量36300gを20rpmで攪拌しながらこれに、上記(4)で算出された希釈倍率10.06になるように上記(3)で得たシード粒子液3360gを添加した。

【0051】(6) 反応停止

上記(5)におけるシード粒子液の添加後から10分毎に、光学顕微鏡ビデオマイクロメーター(オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」)で粒子径を測定した。添加から1時間後と1時間10分後は、いずれも粒子径が約6.7μmであり、粒径成長が終了したと判

*イオン交換水5000gに、メチルトリメトキシシラン(以下、MTMSと略記する。)500gを加え、30℃にて100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

【0045】(2) 粒子径成長用液の調製

イオン交換水33000gにMTMS3300gを加え、30℃にて100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一な溶液となり、これを粒子径成長用液とした。

【0046】(3) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を30rpmに下げ、1モル/リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから2分後には、粒子が成長し、溶液が白濁した。アンモニア水添加30分後のシード粒子液のpHは9.47であった。

【0047】(4) シード粒子径の計測と粒子径成長用液の添加量(希釈倍率)の計算

上記(3)におけるアンモニア水添加30分後のシード粒子液0.2ミリリットルを、0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに加え、直ちにコールターカウンターで粒子径を測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径2.784μm(CV値1.49%)であった。目的最終粒子径を6.683μmに設定し、得られたシード粒子の平均粒子径と目的最終粒子径を、前述の関係式(II)を希釈倍率Kにより展開してなる、式(III)

【0048】

【数2】

※断し、25質量%アンモニア水500gを定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。

【0052】このようにして得られた粒子の収率は83%であり、粒子径をコールターカウンターにより測定したところ、平均粒子径6.652μm(CV値1.57%)であった。この粒子径は、上記(4)において設定した目的最終粒子径と比較すると、その差が-0.031μm(粒径誤差0.46%)であり、極めて目的粒子径に近い粒子が得られた。

【0053】〈定数A、Bの算出〉上記(3)におけるアンモニア水添加30分後のシード粒子液0.2ミリリットルを、0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに加え、直ちにコールターカウンターで平均粒子径を測定したのち、このシード粒子液を、20rpmで攪拌中の上記(2)の粒子成長用液に添加した。

【0054】次いで、シード粒子液の添加後から10分毎に前記ビデオマイクロメーターにより粒子径を測定し、1時間10分後粒径成長が停止したことを確認したのち、25質量%アンモニア水500gを定量ポンプにて滴下した。次に、得られた粒子を遠心分離器で水と分離したのち、メタノールを用いて乾燥後、平均粒子径を測定した。上記操作を、シード粒子液の添加量が異なるように4回行った。その結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

表1

シード粒子の 平均粒子径 (μm)	シード粒子液 添加量 (g)	シード粒子成長 後の平均粒子径 (μm)	補正係数 [C]
3.128	2420	8.251	1.16
2.954	3102	7.250	1.18
2.351	3800	5.467	1.21
2.875	4818	6.237	1.22

【0056】表1より、補正係数Cとシード粒子液の添加量が、比例式

$$C = 0.000026 \times (\text{シード粒子液添加量}) + 1.101$$

に従うことが分かった。シード粒子液添加量から、希釈倍率Kが計算できるので、上式は、

$$C = 0.942 / K + 1.101$$

となり、 $A = 0.942$ 、 $B = 1.101$ と求まる。

【0057】比較例1

(1) シード粒子液調製工程

30 攪拌装置付きの反応容器に、pH9.6に調整したアンモニア水溶液1リットルを入れ、20rpmで攪拌しながら、MTMS 100gをゆっくり添加し、上層にMTMS層を形成させた。次いで、これを30℃にて上層が完全に消失するまで攪拌してシード粒子を生成させた。この際、反応液のpHは8.4であった。また、シード粒子を生成させるのに要した時間は4時間であった。

40 【0058】このシード粒子の粒径を測定するために、反応液を少量採り、25質量%アンモニア水を添加して熟成したのち、コールターカウンターで粒径測定を行っ

たところ、平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ で、CV値は3.1%であった。上記反応液を純水で希釈倍率20倍になるように希釈することにより、シード粒子液を調製した。この際のpHは8.2であった。

【0059】(2) シード粒子成長工程

上記(1)で調製したシード粒子液20リットルを、攪拌装置付きの反応容器に入れ、20rpmで攪拌しながら、MTMS 2000gをゆっくり添加し、上層にMTMS層を形成させた。30℃で上層が完全に消失するまで攪拌したのち、25質量%アンモニア水20ミリリットルを加えて反応を終了させた。シード粒子成長に要した時間は18時間であった。このようにして得られた粒子の粒径を測定したところ、平均粒径 $7.4\mu\text{m}$ で、CV値は4.1%であり、反応中にシード粒子及び成長中の粒子の合一化が起こり、粒径分布の広い粒子が得られた。

【0060】実施例2

実施例1で得られたシード粒子成長後の平均粒子径が $6.237\mu\text{m}$ の粒子を乾燥させた後、空気流量2リットル/分の条件で、室温から400℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼成したのち、600℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてコールターカウンターにて観察したところ、平均粒子径が $5.488\mu\text{m}$ 、CV値が1.52%であった。

【0061】

【発明の効果】本発明の方法によれば、比較的大きな粒径(4~10 μm 程度)で、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、所望の粒径のものが得られるように、短時間で収率よく、しかも原料の比重に制限されず製造することができる。この方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適である。また、本発明の方法によれば、上記方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で焼成処理することにより、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造することができる。

DERWENT-ACC-NO: 2003-699882

DERWENT-WEEK: 200367

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of polyorganosiloxane particles useful as spacers for liquid crystal display devices by hydrolysis- condensing silicon compound and growing the particle diameter of the obtained polyorganosiloxane particles

INVENTOR: OKAMOTO N

PATENT-ASSIGNEE: UBE NITTO KASEI CO[UBNI]

PRIORITY-DATA: 2000JP-189147 (June 23, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002080598 A	March 19, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002080598A	N/A	2001JP-098485	March 30, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C01B33/18 20060101
CIPS	C08G77/06 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002080598 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A silicon compound (I) as uniform aqueous solution is hydrolysis-condensed in the presence of catalyst and the obtained polyorganosiloxane particles as seed particles are grown by diluting the condensation solution with aqueous solution of the silicon compound.

DESCRIPTION - A silicon compound of formula (I) as uniform aqueous solution is hydrolysis-condensed in the presence of catalyst, the average particle diameter of the obtained polyorganosiloxane particles seed particles is measured and the particles are grown by diluting the condensation solution with aqueous solution of the silicon compound at a diluting rate determined according to the planned final particle diameter by mathematical expression (II) until the reaction is stopped at a point at which the particle diameter doesn't change substantially anymore with continuous or intermittent particle diameter measurements after growth start. (I)-p

R1 = nonhydrolysable 1-20C alkyl, (meth)acryloyloxy- or epoxy-bearing 1-20C alkyl, 2-20C alkenyl, 6-20C aryl or 7-20C aralkyl;

$R_2 = 1-6C \text{ alkyl};$

$n = 1-3.$

Mathematical expression (II) where R = planned final particle diameter (micron), K = dilution time of seed particles solution (set value), C = constant determined by growth reaction conditions of seed particles and M and m = concentration (mass %) of silicon compound in particle growth and seed particle formation steps An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of silica particles by preliminarily baking and then baking the polyorganosiloxane particles.

USE - The organopolysiloxane particles are useful for spacers for liquid crystal display devices and the silica particles are useful for spacers for liquid crystal display devices and standard particles.

ADVANTAGE - The manufacturing method can give monodisperse polyorganosiloxane particles with a relatively large particle diameter of 4-10 micron effectively. The manufacturing method for silica particles can give silica particles with high particle diameter precision in short time facilely.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Process: The seed particles is preferably contacted with a protective colloid-forming agent and the diameter is measured with a Coulter counter or an optical microscopic video

micrometer. The silicon compound concentration in the silicon compound aqueous solution is preferably less than or equaling 20mass%.

A mixture of ion-exchanged water (5000 g) and methyltrimethoxysilane (500 g) was stirred for 3 hours at 30degreesC and 100 rpm to give seed particle uniform solution. A mixture of ion-exchanged water (33,000 g) and methyltrimethoxysilane (3300 g) was stirred for 3 hours at 30degreesC and 100 rpm to give particle growth solution. 1 mol/l ammonia solution (50 ml) was added to the seed particle solution at 30 rpm, at 30 minutes the seed particle had a diameter of 2.784 micron (planned final diameter = 6.683 micron) thus with K determined from (III) = 10.80 times, the seed particle solution (calculated amount = 3360 g) was added to the particle growth solution (36,300 g) at 20 rpm, the mixed solution had a particle diameter of 6.7 micron both at 60 and 70 minutes, showing growth stop, 25mass% aqueous ammonia was dropped into the mixed solution and the obtained mixture was matured for 16 hours at room temperature to give particles with an average particle diameter of 6.652 micron in yield of 83%. (III) where A,B = constant determined by growth reaction conditions of seed particles

TITLE-TERMS: MANUFACTURE PARTICLE USEFUL SPACE
LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE
HYDROLYSIS CONDENSATION SILICON
COMPOUND GROW DIAMETER OBTAIN

DERWENT-CLASS: A26 A85 L03 U14

CPI-CODES: A06-A00A; A08-M10; A08-S06; A10-D; A10-E05B; A12-L03B; A12-L04; A12-S09; L03-G05B;

EPI-CODES: U14-K01A1D;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
 018 ; G2335 D00 F20 H*
 O* 6A R01740 3;
 G2277*R G2266 D01 Si
 4A D11 D10 D12*R D26
 D12 D22*R D18*R D50
 D53 D51 D54 D55 D57
 D58 D84 D85 D86 D87
 D88 D89 D90 D91 D92
 D93 D94 D95*R F47 F86
 F87 O* 6A; H0022
 H0011; L9999 L2528
 L2506; L9999 L2313;
 L9999 L2777; P1445*R
 F81 Si 4A; S9999
 S1456*R; K9723; L9999
 L2664 L2506; L9999
 L2391; L9999 L2108
 L2095; M9999 M2108
 M2095; P0464*R D01 D22
 D42 F47;

Polymer Index [1.2]
 018 ; G2335 D00 F20 H*
 O* 6A R01740 3; G2277
 G2266 D01 D11 D10 D50
 D84 F86 F87 R08655
 1469; H0022 H0011;
 L9999 L2528 L2506;
 L9999 L2313; L9999
 L2777; P1445*R F81 Si
 4A; S9999 S1456*R;

K9723; L9999 L2664
L2506; L9999 L2391;
L9999 L2108 L2095;
M9999 M2108 M2095;

Polymer Index [1.3]
018 ; ND01; ND03;
Q9999 Q8322 Q8264;
B9999 B5209 B5185
B4740; K9483*R;
K9676*R; Q9999 Q6928;
Q9999 Q7794*R; Q9999
Q7874; N9999 N7238*R;
K9392;

Polymer Index [1.4]
018 ; D00 D67 F16 F21
H* N* 5A O* 6A R01534
17; C999 C102 C000;
C999 C306;

Polymer Index [1.5]
018 ; A999 A646 A624
A566;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-192631

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2003-558966